



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

世界知的所有權機關
國際事務局

(51) 国際特許分類 C07F 7/18, C08F 8/42	A1	(11) 国際公開番号 WO99/02534
		(43) 国際公開日 1999年1月21日(21.01.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03071		米澤和弥(YONEZAWA, Kazuya)[JP/JP]
(22) 国際出願日 1998年7月8日(08.07.98)		〒655-0853 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5丁目12-11 Hyogo, (JP)
(30) 優先権データ 特願平9/181924	1997年7月8日(08.07.97)	JP (74) 代理人 弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)		(81) 指定国 CA, US, 歐州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(72) 発明者 ; および		添付公開書類 国際調査報告書
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 萩森 茂(HAGIMORI, Shigeru)[JP/JP] 〒651-2276 兵庫県神戸市西区春日台3丁目1-6-1206 Hyogo, (JP)		
常石浩司(TSUNEISHI, Koji)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17 Hyogo, (JP)		
山中祥道(YAMANAKA, Yoshimichi)[JP/JP] 〒565-0085 大阪府豊中市上新田1丁目25-H1006 Osaka, (JP)		
和地 俊(WACHI, Syun)[JP/JP] 〒676-0025 兵庫県高砂市西畑3丁目2-2 Hyogo, (JP)		
(54)Title: HYDROSILYLATION PROCESS AND POLYMERS PRODUCED BY THE PROCESS		
(54)発明の名称 ヒドロシリル化反応方法及び該方法により製造される重合体		
(57) Abstract A process for accelerating hydrosilylation between a silicon hydride compound and a compound having an alkenyl group (a carbon-to-carbon unsaturated bond). Specifically a process for conducting hydroxilylation between a silicon compound (A) of the general formula (1): $R_a X_b H_c Si$ and a compound (B) having an alkenyl group (a carbon-to-carbon unsaturated bond) in the presence of a catalyst (C) containing a group 8 metal and a sulfur compound (D).		

(57)要約

本発明は、水素化珪素化合物とアルケニル基（炭素－炭素不飽和結合）を有する化合物とのヒドロシリル化反応の促進方法を提供することを目的としている。

本発明は、一般式（1）

R_xX_yH_zSi (1)

で表される珪素化合物（A）とアルケニル基（炭素－炭素不飽和結合）を含有する化合物（B）とのヒドロシリル化反応を、第8族金属を含む触媒（C）、及び、硫黄化合物（D）の存在下でおこなうヒドロシリル化反応方法である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロブキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レント	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スウェーデン
BA ポスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルガニア・ファン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア(旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BH ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	
CN 中国	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	
ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール	

明細書

ヒドロシリル化反応方法及び該方法により製造される重合体

技術分野

5 本発明は、水素化珪素化合物とアルケニル基（炭素－炭素不飽和結合）を有する化合物とのヒドロシリル化反応に関する。更に詳しくは、ヒドロシリル化反応の促進方法に関する。

背景技術

10 Si—H基を有する水素化珪素化合物が、アルケニル基（炭素－炭素不飽和結合）に付加する反応は、一般にヒドロシリル化反応とよばれている。

この反応を利用する技術分野で知られている主要な問題点として、それぞれの反応条件下において、反応中に触媒の活性が低下する等の理由により、反応途中でヒドロシリル化反応の速度が低下したり、あるいは反応が停止することが挙げられる。反応速度の低下により、反応に要する時間が長くなるばかりでなく、副反応の割合が相対的に増大して所望のヒドロシリル化反応の選択性が低下することがある。高価な金属触媒の添加量を増やすことにより反応を加速することは可能であるが、反応生成物中に残留する触媒量が増えるためその後の利用にとって好ましくない場合もある（例えば高分子重合体のヒドロシリル化反応の場合は、触媒由来の黒色粉末を除去することが困難であるため、製品が黒く濁ってしまうという問題がある）。

ヒドロシリル化反応を促進する種々の方法が知られている。例えばOnopchenko, A. ら、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.)、52巻、4118頁、1987年やLewis, L. N. ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ (J. Am. Chem. Soc.)、112巻、5998頁、1990年、又は、特開平5-213972号公報や特開平8-283339号公報で報告されているように、白金触媒が失活した場合、触媒を再活性化する為に酸素を使用する方法が知られている。また、反応を促進する有効な物質についても、アセチレンアルコール類（特

開平 8 - 2 3 1 5 6 3 号公報)、不飽和の第二及び第三アルコール類(特開平 8 - 2 9 1 1 8 1 号公報)、第三アルコール類(特開平 8 - 3 3 3 3 7 3 号公報)、不飽和ケトン類(特開平 8 - 2 0 8 8 3 8 号公報)、エン－イン不飽和化合物(特開平 9 - 2 5 2 8 1 号公報)等を添加する方法が知られている。

- 5 またヒドロシリル化の触媒毒とされるN、P、S、Sn又はAs元素が含有された系において、有機鉄化合物及び／又は有機アルミニウム化合物を添加する方法(特開平 6 - 1 7 9 8 2 1 号公報)も公知である。

ヒドロシリル化反応速度は、反応物質や反応条件に影響されるが、特に、不飽和化合物が高分子重合体である場合、不飽和基濃度が低い場合、反応液の粘性が
10 高い場合、末端オレフィンよりも活性が低い内部オレフィンの反応をおこなう場合、あるいは反応原料や溶媒に反応阻害物質が含まれる場合などに、反応活性の低下が起こりやすい。

更に反応活性が低下する系では、反応時間を長くすると、副反応物が多く生成する傾向がある。ヒドロシリル化により、メトキシシリル基等の加水分解性シリル基を重合体に導入する反応は重要である。加水分解性シリル基を有する重合体は、重合体同士のシラノール縮合反応により高分子量化して架橋体を形成することが可能であり、このような架橋性の重合体は有用である。重合体に加水分解性シリル基を導入するヒドロシリル化反応の反応率が低下すれば、最終的には架橋点密度が低下して、架橋体の強度が低下してしまう。

20 反応収率を上げるために高価な貴金属触媒や珪素化合物を多量に用いる方法もあるが、経済的に好ましくない。しかし、従来から知られているヒドロシリル化反応の促進方法は完全なものではなく、問題を十分に解決できないことがあった。

25 発明の開示

上述の現状に鑑みて、本発明は、ヒドロシリル化反応の効果的な促進方法を提供することを目的とするものである。

一般に、イオウ化合物は金属の触媒作用を阻害するものと考えられており、従来はヒドロシリル化反応においても硫黄化合物は極力排除すべきものと考えられ

ていた。従って、触媒毒でもあるイオウ化合物の存在下でヒドロシリル化反応をおこなうことは、従来の常識からは思いもよらないことであった。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、イオウ化合物の存在下でヒドロシリル化反応をおこなうことにより、ヒドロシリル化反応が促進され、実用的効果の大
5 きいことを見い出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は、

一般式（1）

$R_aX_bH_cSi$ （1）

（式中、Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は
10 トリオルガノシロキシ基を表す。aが2以上の場合に、複数のRは、それぞれ同
一であってもよく又は異なっていてもよい。Xは、ハロゲン原子、アルコキシル
基、アシルオキシル基又は水酸基を表す。bが2以上の場合に、複数のXは、そ
れぞれ同一であってもよく又は異なっていてもよい。a及びbは、それぞれ0～
15 3の整数を表す。cは、1～3の整数を表す。ただし、a、b及びcは、a+b
+c = 4である。）で表される珪素化合物（A）とアルケニル基を含有する化合
物（B）とのヒドロシリル化反応を、第8族金属を含む触媒（C）、及び、硫黄
化合物（D）の存在下でおこなうヒドロシリル化反応方法である。

また、本発明は、その反応方法により得られる重合体である。

以下に本発明を詳述する。

20 上記珪素化合物（A）としては特に限定されず、例えば、トリクロロシラン、
メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロロシ
ラン等のハロゲン化シラン類、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメ
トキシメチルシラン、メトキシジメチルシラン、ジメトキシフェニルシラン、1
, 3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘプタメチル-1, 1-ジメトキシテトラシロキサ
25 ン等のアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメ
チルアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシ
ロキシメチルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5
-トリメチルシクロトリシロキサン等の分子中にSi-H結合を2個以上有する
ハイドロシラン類；メチルジ（イソプロペニルオキシ）シラン等のアルケニルオ

キシシラン類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中では、メチルジクロロシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等が好ましい。

- 5 上記珪素化合物(A)の使用量としては特に制限されず、通常、アルケニル基1モルに対して0.1~20モルである。経済的な点から、好ましくは、0.5~3モルである。

上記アルケニル基(炭素-炭素不飽和結合)を含有する化合物(B)としては特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン等

- 10 のアルファオレフィン；シクロヘキセン、トランス-2-ヘキセン；ブタジエン、デカジエン；アリルトリメチルシラン；アルケニル基を有する重合体等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記アルケニル基を有する重合体の主鎖成分としては特に限定されず、例えば、炭化水素系主鎖、ハロゲン化炭化水素系主鎖、飽和炭化水素系主鎖、ポリエー

- 15 テル系主鎖、ポリエステル系主鎖、ポリアミド系主鎖、ポリイミド系主鎖等を挙げができる。

上記アルケニル基を有する重合体がシリル基を有する場合の主鎖成分としては、イソブチレン、炭素数5~12等のオレフィン類、共役ジエン類、非共役ジエ

- 19 ジン類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル化合物、ノルボルネン類、シクロペンタジエン類、ジシクロペンタジエン類、ビニルシラン類等の重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が好ましい。

上記アルケニル基を有する重合体としては、中でも、アリル基を末端に有するポリプロピレンオキサイド又はアリル基を末端に有するポリイソブチレンが好ま

- 25 しい。

上記アリル基を末端に有するポリイソブチレンは、例えば、末端に塩素を有するポリイソブチレンと特開昭63-105005号公報に開示されているアリルトリメチルシラン又は特開平4-288309号公報に開示されているジエン類との反応により得ることができる。

上記アルケニル基を有する重合体としては、ポリスチレンゲルカラムを用いた GPC 測定による数平均分子量が、500～200000 であるものが好ましい。

- 上記第8族金属を含む触媒（C）としては、コバルト、ニッケル、ルテニウム
 5 ロジウム、パラジウム、イリジウム、プラチナ（白金）等の第8族金属を含む
 触媒であり、これらの第8族金属の単体、金属塩又は有機化合物との錯体である。
 具体的には、例えば、白金の単体；アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の
 担体に固体白金を担持させた担体上の白金属；塩化白金酸、塩化白金酸とアル
 コール、アルデヒド、ケトン等との錯体等の白金化合物；Pt (CH₂ = CH₂
 10)₂ (PPPh₃)、Pt (CH₂ = CH₂)₂ Cl₂ 等の白金-オレフィン錯体
 ；Pt [(vinyl)Me₂SiOSiMe₂ (vinyl)]、Pt {Me
 (vinyl)SiO}₄ 等の白金-ビニルシロキサン錯体；Ph (PPPh₃)₄
 、Pt (PBu₃)₄ 等の白金-ホスフィン錯体；Pt {P(OPh)₃}₄
 等の白金-ホスファイト錯体等の白金錯体；ジカルボニルジクロロ白金、Ash
 15 by の米国特許第3159601号明細書及び米国特許第3159662号明細
 書に開示された白金-炭化水素複合体；Lamoreaux の米国特許第322
 0972号明細書に開示された白金-アルコラート触媒；Modic の米国特許
 第3516946号明細書中に開示された塩化白金-オレフィン複合体等を挙げ
 ることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
 20 これらのうち、比較的反応活性が高いことから、好ましくは、白金の単体、塩
 化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド又はケトンとの錯体化合物、白
 金-オレフィン錯体、白金-アセチルアセトナート錯体、白金-ビニルシロキサ
 ノン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、若しくは、それらを
 アルミナ、シリカ又はカーボンブラックの固体に担持させたものである。
 25 本発明においては、上記触媒を種々の溶媒に溶解して希釈することにより、触
 媒を安定化し、触媒の取り扱いを容易にすることが好ましい。

上記溶媒としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等
 の炭化水素系溶媒；ハロゲン化炭化水素系溶媒；アルコール類；グリコール類；
 エーテル類；エステル類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく

、2種以上を併用してもよい。

上記触媒の添加量としては特に限定されず、通常、アルケニル基1モルに対し
て白金触媒を 10^{-1} モルから 10^{-8} モルの範囲で使用する。好ましくは、 10^{-3}
モルから 10^{-6} モルの範囲である。 10^{-8} モル未満であると、ヒドロシリル化反
応が充分に進行しないことがあり、 10^{-1} モルを超えると、原料コストの増大、
触媒残さの混入による製品の着色及び透明度の低下等の問題がある。

上記硫黄化合物(D)としては、分子中に硫黄原子を有するものであれば、特
に限定されず、例えば、硫黄単体、チオール、スルフィド、スルホキシド、スル
ホン、チオケトン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種
以上を併用してもよい。これらの中でも、硫黄単体が好ましい。

液相反応系に硫黄化合物を添加する際には、硫黄化合物をそのまま加えても良
いが、硫黄単体等の硫黄化合物を、トルエン、ヘキサン、キシレン等の有機溶媒
に溶解してから添加すれば、反応液全体に一様に分散させることができる。

上記硫黄化合物(D)の添加量としては、例えば、8族金属を含む触媒(C)
のモル数に対して0.1~10倍量、アルケニル基を含有する化合物(B)のアル
ケニル基のモル数に対して0.002~0.1倍量、又は、反応液全体重量を
基準として0.01~500 ppm等の範囲とすることができる。存在量が少
ないと、本発明の効果が十分に達成されない場合があり、存在量が多いと、触媒活
性を低下させる触媒毒として作用し、ヒドロシリル化反応を阻害することもある
。

上記ヒドロシリル化反応は、無溶媒系又は溶媒存在下でおこなうことができる
。

上記溶媒としては特に限定されず、例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、
芳香族系炭化水素、エーテル類、エステル類等を挙げることができる。これらは
単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ヘプタン、
ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が好ましい。

アルケニル基を含有する重合体のヒドロシリル化反応をおこなう場合は、重合
体が固体又は高粘度の液体であることが多いので、反応系の粘度を低下させるた
めに溶媒を用いることが好ましい。

本発明においては、重合体のヒドロシリル化反応をおこなう際の上記溶媒として、可塑剤を用いることもできる。上記可塑剤とは、高分子製品中に添加される液状の物質である。

アルケニル基を有する重合体の数平均分子量が500～200000である場合には、例えば、分子量200～800のパラフィン系可塑剤（E）を反応溶媒に用いることが好ましい。

このような可塑剤としては特に限定されず、例えば、パラフィン50～90%、ナフテン10～50%及びアロマ約1%の組成比の混合物；ポリブテン、水添ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリ10アリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル等の炭化水素系化合物；大八化学社製BAA-15（商品名）、大日本インキ化学工業社製P-103、W320（いずれも商品名）、アデカアーガス社製PN-150（商品名）等のアジピン酸エステル化合物；新日本理化社製TOTM（商品名）、ТИTM（商品名）、大日本インキ化学工業社製W-700（商品名）等のトリメリット酸エステル系化合物；出光興産社製NS-100、NM-26、NP-24、PS-32、PW-32、PX-32（いずれも商品名）等の石油系プロセスオイル類；日石油洗剤社製アルケン-68（商品名）、アデカアーガス社製BF-1000（商品名）、荒川化学社製KE-828（商品名）、新日本理化社製DOTP（商品名）等を挙げ20ことができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、加熱減量が小さい点で、アルケン-68、PS-32、PW-32、PX-32、DOTP、NS-100、TOTM（いずれも商品名）等が好ましい。

本発明においては、上記ヒドロシリル化反応をおこなう際の反応器中の気相部25には、窒素、ヘリウム等の不活性ガスのみが存在してもよいし、酸素等が存在してもよい。

可燃性物質取り扱いの安全性の点から、反応器中の気相部に、窒素又はヘリウム等の不活性ガスのみが存在している反応条件下でヒドロシリル化反応をおこなう場合がある。しかし、この場合は反応速度が低下するおそれがある。気相部に

酸素 (F) が存在するとヒドロシリル化反応が促進される場合がある。そこで、反応器中の気相部に酸素 (F) を導入して、反応器中の気相部の酸素濃度を爆発性の混合組成を与えない範囲に設定することにより、酸素 (F) の存在下でヒドロシリル化反応を促進し及び安全におこなうことができる。反応器中の気相部の
5 酸素濃度としては、通常、0.1%以上である。好ましくは、0.5~10%である。

上述のように反応器中の気相部に酸素 (F) を導入する場合には、反応器中の溶媒、可塑剤等が酸素により酸化されることを抑えるために、酸化防止剤 (G) の存在下でヒドロシリル化反応をおこなうことが好ましい。

10 上記酸化防止剤 (G) としては特に限定されず、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等のラジカル連鎖禁止剤の機能を有するフェノール系酸化防止剤；フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のラジカル連鎖禁止剤の機能を有するアミン系酸化防止剤等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記ヒドロシリル化反応時の温度は、30°C以上200°C以下である。好ましくは、50°C以上120°C以下である。

本発明においては、種々の有機珪素化合物を効率よく製造することが可能である。

本発明においては、上記アルケニル基を有する重合体 (A) と、一般式 (1) で表される珪素化合物 (B)とのヒドロシリル化反応の生成物として、加水分解

性シリル基 ($\text{Si}-\text{X}$) 等を末端に有する重合体を得ることができる。

上記加水分解性シリル基 ($\text{Si}-\text{X}$) とは、加水分解反応によりシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) を与えるものである。

上記加水分解性シリル基 ($\text{Si}-\text{X}$) と上記シラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) との
5 縮合反応 (シラノール縮合) により、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) を有する架橋体を得ることができる。

例えば、メチルジメトキシシランと、アルケニル基を末端に有する重合体との
ヒドロシリル化反応をおこなった場合には、加水分解性シリル基の一種であるジ
メトキシシリル基を末端に有する重合体を得ることができる。

10 加水分解性シリル基を末端に有する重合体は、空気中の湿分等によるシリル基
の加水分解反応、及び、それに続く他の重合体分子とのシラノール縮合反応によ
り架橋体を与える (特開昭63-6041号公報)。

15 加水分解性シリル基又はシラノール基を有する重合体は、耐候性、耐熱性及び
耐透湿性等を有し、接着剤、粘着剤、塗料、シーリング材、防水材等の用途に利
用される。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例
のみに限定されるものではない。

20 実施例1

特開昭63-105005号公報に開示された方法に準じて製造されたアリル
基末端ポリイソブチレン (分子量15000、重合体1分子当たりのアリル基数
が2.0) 40kgとジメトキシメチルシラン1.4kgとを反応させた。反応
溶媒として、出光石油社製プロセスオイルPS-32(商品名) 20kgを用い
25 た。触媒として、白金ビニルシロキサン錯体 (0.00000831mmol/
 μL キシレン溶液) を2.8g添加した。反応器中の気相部分には、酸素を5v
o 1%含有させた窒素を圧力5atmまで仕込んだ。酸化防止剤として、2,6
-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを12g添加した。硫黄0.04gを
トルエン40gで溶解して反応器に添加した。

ジメトキシメチルシランを添加して反応を開始してから、70°Cにて15時間混合攪拌を継続してヒドロシリル化反応をおこない、シリル基末端ポリマーを得た。

- アリル基のヒドロシリル化反応転化率を評価するために反応液のサンプルを探取して、赤外分光光度計によってアリル官能基の濃度を測定した結果、残存アリル基は検出されず、反応転化率は100%であった。このサンプルについて¹H-NMR測定でジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり1.6個のシリル基が導入されていた。

- 得られたシリル基末端ポリマーと可塑剤PS-32(商品名)との混合物重量100に対して、水0.67及びオクチル酸錫2.5の重量比率で混合して50°Cにて20時間で縮合架橋させて、定型(JIS3号ダンベル:幅5mm×厚さ2mm)のゴム状硬化物を作製した。このゴム状硬化物の引っ張り試験をして、50%伸張における引っ張り応力を測定し、硬化物のモジュラスを評価した。その結果を下記の表に示した。

1.5 実施例2

硫黄添加量を0.2gとしてヒドロシリル化反応をおこなった以外は実施例1と同様にして、シリル基末端ポリマーを得た。

- 実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は100%であった。このサンプルについて¹H-NMR測定でジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり1.5個のシリル基が導入されていた。

得られたシリル基末端ポリマーについて実施例1と同様にして硬化物を作製し、硬化物のモジュラスを評価した。その結果を下記の表に示した。

実施例3

- 2.5 硫黄添加量を0.004gとしてヒドロシリル化反応をおこなった以外は実施例1と同様にして、シリル基末端ポリマーを得た。

実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は95%であった。このサンプルについて¹H-NMR測定でジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり1

4個のシリル基が導入されていた。

得られたシリル基末端ポリマーについて実施例1と同様にして硬化物を作製し、硬化物のモジュラスを評価した。その結果を下記の表に示した。

比較例1

5 硫黄化合物を添加せずにヒドロシリル化反応をおこなった以外は実施例1と同様にして、シリル基末端ポリマーを得た。

実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は70%であった。このサンプルについて¹H-NMR測定でジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0

10 7個のシリル基が導入されていた。

更に、ヒドロシリル化反応を継続して、反応開始から30時間後に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は95%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.8個のシリル基が導入されていた。

15 得られたシリル基末端ポリマーについて実施例1と同様にして硬化物を作製し、硬化物のモジュラスを評価した。その結果を下記の表に示した。

比較例2

反応促進物質を添加する操作の代わりに0.04kgのトルエンを添加してヒドロシリル化反応をおこなった以外は実施例1と同様にして、シリル基末端ポリ

20 マーを得た。

実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は75%であった。このサンプルについて¹H-NMR測定でジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.8個のシリル基が導入されていた。

25 更に、ヒドロシリル化反応を継続して、反応開始から30時間後に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は100%であった。このサンプルについて、ジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり1.1個のシリル基が導入されていた。

得られたシリル基末端ポリマーについて実施例1と同様にして硬化物を作製し

、硬化物のモジュラスを評価した。その結果を下記の表に示した。

比較例 3

硫黄化合物を添加せず、触媒としては白金ビニルシロキサン錯体キシレン溶液を5.6 g 添加してヒドロシリル化反応をおこなった以外は実施例1と同様にして、シリル基末端ポリマーを得た。

実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は90%であった。このサンプルについて¹H-NMR測定でジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.9個のシリル基が導入されていた。

10 得られたシリル基末端ポリマーについて実施例1と同様にして硬化物を作製し、硬化物のモジュラスを評価した。その結果を下記の表に示した。

比較例 4

硫黄添加量を4.0 gとしてヒドロシリル化反応をおこなった以外は実施例1と同様にして、シリル基末端ポリマーを得た。

15 実施例1と同様に反応液のサンプルを採取して残存アリル官能基の濃度を測定した結果、反応転化率は25%であった。このサンプルについて¹H-NMR測定でジメトキシメチルシラン導入率を測定したところ、ポリマー1分子当たり0.4個のシリル基が導入されていた。

得られたシリル基末端ポリマーについて実施例1と同様にして硬化物を作製し
20 、硬化物のモジュラスを評価した。その結果を下記の表に示した。

5
10
15
20
25

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
硫黄添加量 (g)	0. 0 4	0. 2	0. 0 0 4	0	0	0	4 0
触媒添加量 (g)	2. 8	2. 8	2. 8	2. 8	2. 8	5. 6	2. 8
1.5時間反応後シリル基導入個数	100	100	95	70	75	90	25
3.0時間反応後シリル基導入個数	1. 6	1. 5	1. 4	0. 7	0. 8	0. 9	0. 4
ゴム状硬化物 50%伸びモジュラス (kg/cm ²)	1. 4	1. 3	1. 2	0. 7	0. 8	0. 9	0. 3

実施例1、2及び3においては、ヒドロシリル化反応の反応転化率はそれぞれ、100%、100%、95%であったが、比較例1、2、3及び4においては、それぞれ、70%、75%、90%、25%と低かった。比較例1及び2では、引き続き30時間まで反応を継続してそれぞれ、95%、100%となった。

5 従って、本発明のヒドロシリル化反応方法の反応促進効果が確認された。

実施例1、2及び3においては、反応完了時におけるシリル官能化数がそれぞれ、1.6、1.5、1.4と高い値となったが、比較例1、2、3及び4においては、それぞれ、0.7、0.8、0.9、0.4と低い値となった。これによつて、ゴム状硬化物のモジュラスが、実施例1、2及び3においては、それぞれ、1.4、1.3、1.2 kg/cm²と大きな強度となり、比較例1、2、3及び4においては、それぞれ、0.7、0.8、0.9、0.3 kg/cm²と低い強度となることが確認された。

産業上の利用可能性

15 本発明の方法でアルケニル基を有する化合物のヒドロシリル化を行うことによつて従来の反応促進法では不充分であった系についても、充分な反応速度の促進が可能になり、反応生成物を安定的に得ることができた。本発明の方法を用いることにより、触媒消費量を最少化して費用低減が達成できるとともに製品中の残留触媒量が減少するため、製品純度を上げることができる。

20 また、アルケニル基を有する高分子重合体のヒドロシリル化により架橋可能なシリル基を有する高分子化合物を製造する場合は、反応促進によりシリル基の導入率が向上し、優れた物性を示す硬化物を得ることが可能となった。

請求の範囲

1. 一般式 (1)

$R_a X_b H_c S_i$ (1)

(式中、Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は
 5 トリオルガノシロキシ基を表す。aが2以上の場合に、複数のRは、それぞれ同
 一であってもよく又は異なっていてもよい。Xは、ハロゲン原子、アルコキシリ
 基、アシルオキシリ基又は水酸基を表す。bが2以上の場合に、複数のXは、そ
 れぞれ同一であってもよく又は異なっていてもよい。a及びbは、それぞれ0～
 10 3の整数を表す。cは、1～3の整数を表す。ただし、a、b及びcは、 $a + b + c = 4$ である。) で表される珪素化合物(A)とアルケニル基を含有する化
 合物(B)とのヒドロシリル化反応を、第8族金属を含む触媒(C)、及び、硫黄
 化合物(D)の存在下でおこなうことを特徴とするヒドロシリル化反応方法。

2. 一般式(1)で表される珪素化合物(A)は、メチルジクロロシラン、ジ
 15 メトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、トリメトキシシラン及びトリ
 エトキシシランからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である請求の
 範囲1記載の反応方法。

3. アルケニル基を含有する化合物(B)は、数平均分子量500～2000
 20 00の重合体である請求の範囲1又は2記載の反応方法。

4. 第8族金属を含む触媒(C)は、白金の単体、塩化白金酸、塩化白金酸と
 アルコール、アルデヒド又はケトンとの錯体化合物、白金-オレフィン錯体、白
 金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、
 25 及び、それらをアルミナ、シリカ又はカーボンブラックの固体に担持させたもの
 からなる群より選択される少なくとも1種である請求の範囲1、2又は3記載の
 反応方法。

5. 硫黄化合物(D)は、硫黄単体である請求の範囲1、2、3又は4記載の

反応方法。

6. 硫黄化合物（D）の添加量は、第8族金属を含む触媒（C）のモル数に対して、0.1～10倍量である請求の範囲1、2、3、4又は5記載の反応方法5。

7. 硫黄化合物（D）の添加量は、アルケニル基を含有する化合物（B）のアルケニル基のモル数に対して、0.002～0.1倍量である請求の範囲1、2、3、4又は5記載の反応方法。

10

8. 硫黄化合物（D）の添加量は、反応液全体重量を基準として0.01～500 ppmである請求の範囲1、2、3、4又は5記載の反応方法。

9. 平均分子量200～800のパラフィン系可塑剤（E）を更に添加してお15こなう請求の範囲1、2、3、4、5、6、7又は8記載の反応方法。

10. ヒドロシリル化反応器中の気相部に酸素（F）を0.1%以上含有させ、酸化防止剤（G）を更に添加しておこなう請求の範囲1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の反応方法。

20

11. 請求の範囲1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の反応方法により得られることを特徴とする重合体。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C07F7/18, C08F8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C07F7/18, C08F8/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X; Y	JP, 8-157720, A (Kaneka Corp.), 18 June, 1996 (18. 06. 96), Claim 3 ; page 3, column 4, lines 28 to 38 ; Example 1 (Family: none)	1-4, 6-8; 9-11
X; Y	JP, 8-143778, A (Kaneka Corp.), 4 June, 1996 (04. 06. 96), Claim 1 ; page 3, column 4, lines 11 to 33 ; page 8, column 13, lines 9 to 14 ; Example 1 & EP, 829504, A1	1-4, 6-9; 10-11
X; Y	JP, 2-96583, A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 9 April, 1990 (09. 04. 90), Claim 1 ; page 2, upper right column, lines 4 to 15 ; Example 1 & US, 4927949, A	1-4, 6-8; 9-11
X; Y	JP, 1-246289, A (Dow Corning Corp.), 2 October, 1989 (02. 10. 89), Claims 1 to 4 ; page 4, upper right column, lines 4 to 8, lower left column, lines 12 to 20 ; Table 1 & US, 4780555, A & EP, 323436, A1	1-4, 6-8, 10; 9, 11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 25 September, 1998 (25. 09. 98)	Date of mailing of the international search report 13 October, 1998 (13. 10. 98)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03071

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X; Y	JP, 61-158988, A (General Electric Co.), 18 July, 1986 (18. 07. 86), Claims 1, 4 ; page 6, lower right column, line 9 to page 7, upper left column, line 4 ; Examples 1, 2, 4, 6, 7 & US, 4558111, A & GB, 2168054, A1 & FR, 2576309, A1	1-4, 6-8; 9-11
X; Y	JP, 7-53882, A (Kaneka Corp.), 28 February, 1995 (28. 02. 95), Page 5, column 8, line 33 to page 6, column 10, line 6 (Family: none)	11; 1-4, 6-10
X; Y	JP, 7-165817, A (Kaneka Corp.), 27 June, 1995 (27. 06. 95), Claim 1 ; page 5, column 8, line 33 to page 6, column 10, line 6 ; page 4, column 5, lines 4 to 29 (Family: none)	11; 1-4, 6-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03071

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1° C07F7/18, C08F8/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1° C07F7/18, C08F8/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN), REGISTRY(STN), WPIDS(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X; Y	JP, 8-157720, A(鐘淵化学工業株式会社)18.6月.1996(18.06.96), 請求項3, 第3頁第4欄第28-38行, 実施例1 (ファミリーなし)	1-4, 6-8; 9-11
X; Y	JP, 8-143778, A(鐘淵化学工業株式会社)4.6月.1996(04.06.96), 請求項1, 第3頁第4欄第11-33行, 第8頁第13欄第9-14行, 実施例1 & EP, 829 504, A1	1-4, 6-9; 10-11
X; Y	JP, 2-96583, A(東芝シリコーン株式会社)9.4月.1990(09.04.90), 請求項1, 第2頁右上欄第4-15行, 実施例1 & US, 4927949, A	1-4, 6-8; 9-11
X; Y	JP, 1-246289, A(タウ ユーニング カーポ レーション)2.10月.1989(02.10.89), 請求項1-4, 第4頁右上欄第4-8行, 第4頁左下欄第12-20行, 表1 & US, 47	1-4, 6-8, 10; 9, 11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたものの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.09.98

国際調査報告の発送日

13.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

唐木 以知良

4H 8018

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X; Y	80555, A & EP, 323436, A1 JP, 61-158988, A(セ・ラル・エレクトリック・カンパニー) 18.7月. 1986(18.07.86), 請求項1, 4, 第6頁右下欄第9行-第7頁左上欄第4行, 実施例1-2, 4, 6-7 & US, 4558111, A & GB, 2168054, A1 & FR, 2576309, A1	1-4, 6-8; 9-11
X; Y	JP, 7-53882, A(鐘淵化学工業株式会社) 28.2月. 1995(28.02.95), 第5頁第8欄第33行-第6頁第10欄第6行 (ファミリーなし)	11; 1-4, 6-10
X; Y	JP, 7-165817, A(鐘淵化学工業株式会社) 27.6月. 1995(27.06.95), 請求項1, 第5頁第8欄第33行-第6頁第10欄第6行, 第4頁第5欄第4-29行 (ファミリーなし)	11; 1-4, 6-10